

Prodn. of ceramic dental prosthesis - by reacting metal model with metalloid to form ceramic material

Publication number: DE4114792
Publication date: 1992-11-12
Inventor: WALL GISELHER DR (DE)
Applicant: WALL GISELHER (DE)
Classification:
- international: **A61C13/00; A61K6/04; A61K6/06; A61C13/00; A61K6/02;** (IPC1-7): A61C5/08; A61C13/00; A61C13/01; A61K6/02
- European: A61C13/00C; A61K6/04; A61K6/06
Application number: DE19914114792 19910507
Priority number(s): DE19914114792 19910507

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4114792

Prodn. of dental prostheses, esp. crowns, bridges or denture bases, is effected by (a) making a metal model of the prosthesis, and (b) totally or partially converting the metal, to a depth of at least 100 microns, into a ceramic material by chemical reaction with at least one metalloid, or with O₂ in the case of Group IIIa or IVa metals or Al. (N.B., metalloids are defined as including B, C, Si, N and P). The metal is Cr, Mo, W, Co or Ni. Step (6) is effected by (i) chemical vapour deposition using a metalloid halide (in the presence of a reducing agent, esp. H₂ or a metal powder), a metalloid hydride, or N₂ or O₂ at low pressure in the presence of a corona discharge; (ii) powder cementation using a metalloid carbide in the presence of 1-10% of an alkali(ne earth) metal halide, esp. LiF or CaF₂; or (iii) immersion or electrolysis in a molten metalloid salt (esp. complex fluoride) bath. The above processes are effected at 800-1100 deg.C for 1-6 hr. To improve adhesion of tooth-coloured dental ceramic coatings, the metal may be first converted to boride and then to silicide. ADVANTAGE - The process permits prodn. of hard ceramic prostheses without the need for expensive sinter technology

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 14 792 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**A 61 K 6/02**  
A 61 C 5/08  
A 61 C 13/00  
A 61 C 13/01

②1 Aktenzeichen: P 41 14 792.8  
②2 Anmeldetag: 7. 5. 91  
④3 Offenlegungstag: 12. 11. 92

**DE 41 14 792 A 1**

⑦1 Anmelder:  
Wall, Giselher, Dr., 8730 Bad Kissingen, DE

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

|    |              |
|----|--------------|
| DE | 39 30 358 A1 |
| DE | 39 23 968 A1 |
| DE | 39 04 430 A1 |
| DE | 38 44 151 A1 |
| DE | 35 12 354 A1 |
| DE | 30 15 529 A1 |
| DE | 90 02 676 U1 |
| DD | 2 30 771 A1  |
| US | 47 68 757 A  |
| US | 45 56 389    |
| EP | 03 31 160 A2 |
| SU | 14 09 256 A1 |

Beschichtung zur Oberflächenveredelung eine  
Alter-native zur Titan-Gußtechnik? In: dental-labor,  
XXXVIII, 12/90, S. 1800;  
KÄSE, Rolf: Dental-Legierungen für die Kronen-  
undBrücken-Technik. In: dental-labor, XXXI, 9/83,  
S. 1085-1089;

⑤4 Nicht gesinterter keramischer Zahnersatz aus sonderkeramischen Hartstoffen

⑤7 Es wird ein voll- oder metallverbundkeramischer Zahner-  
satz angegeben, der durch eine chemische Umsetzung des  
in der definitiven Raumform vorab aus Metall gefertigten  
Werkstücks herstellbar ist.

**DE 41 14 792 A 1**

## Einleitung

Die Erfindung betrifft einen keramischen Zahnersatzkörper, wie eine Krone, Brücke, Prothesenbasis, Zahnimplantat, ein endodontisches Hilfsmittel, wie einen Wurzelstift, eine Wurzelschraube, sowie auch eine zahnmedizinisch-konservierend genutzte Aufbauschraube oder einen Schraubstift aus einem nicht gesinterten, nicht gegossenen, wie auch nicht oberflächlich aufgetragenen, sonderkeramischen Hartstoff, hergestellt durch Umsetzen eines zunächst in der definitiven Raumform aus Metall gefertigten Körpers durch eine chemische Reaktion zum keramischen oder verbundkeramischen Produkt.

## Stand der Technik, Probleme im Stand der Technik

Gegenwärtig wird der ganz überwiegende Teil zahn-technisch-zahnmedizinischer Konstruktionen, wie auch anderweitiger implantologischer und zahnärztlich-konservierender Hilfsteile aus Metall gefertigt. Anwendung finden hierzu entweder Edelmetalle, oder einzelne, sich spontan passivierende Nichtedelmetalle in Form inzwischen zahlloser Legierungen, wie auch als Reinmetall.

Nachteilig ist jedoch bei der Anwendung metallischer Zahnersatzteile die Neigung ausnahmslos aller Metalle zu Korrosion. Durch aufwendige Legierungstechnologien, wie auch durch Oberflächenveredlung hat man versucht, das Korrosionsproblem zu beherrschen und zugleich auch ästhetische Vorteile zu erreichen. Nicht bewährt haben sich dabei galvanische Edelmetallüberzüge, welche, leicht verletzbar, gerade diejenigen Probleme, die sie beseitigen sollten, merklich verstärken können, sobald die Edelmetallhaut stellenweise durchbrochen wird. In neuerer Zeit werden statt eines Edelmetalls verschiedentlich goldfarbene Hartstoffe, wie z. B. Titanitrid oder Titan-Niob-Verbindungen in zahlreichen Verfahrensmodifikationen nach CVD-, oder PVD-, wie auch Kathodenzerstäubungsverfahren aufgetragen. Leider haben sich aber auch die in derartige Überzüge gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt, da sie sich nur als wenige Mikrometer dicke Schichten herstellen lassen und dann trotz ihrer großen Härte verletzlich sind. Auch können sie nicht erwartete Eigenschaften zeitigen, so z. B. trotz ihrer großen mechanischen Festigkeit wie ein Ionensieb selektiv bestimmte Ionen des unterliegenden Metalls durchtreten lassen oder auch zu Spaltkorrosion des unterliegenden Metalls führen.

Nicht zuletzt aufgrund des toxischen, wie auch Allergiencharakters vieler Metalle darf Korrosion im Mundmilieu jedoch nicht in Kauf genommen werden. Frühzeitig gingen daher Bestrebungen in die Richtung, Zahnersatz aus keramischem Material zu fertigen, auch wenn dies zunächst überwiegend aus ästhetischem Bedürfnis geschah. So wurde der metallkeramische Verbund zur zahnfarbigen Verblendung von Kronen und Brücken entwickelt, auch wurden Wege zur Herstellung von vollkeramischen Kronen gefunden. Zur Herstellung der keramischen Strukturen bedient man sich entweder verschiedener Sinterverfahren, sowie im Falle der glaskeramischen Kronen auch einer Glasgießmethode.

Die Metallkeramik löst im Stand der Technik jedoch das Problem der Korrosion nicht, denn selbst bei der sog. "vollständigen" Verblendung bleibt aus technischem Grund mindestens die innere Stumpfseite einer

Krone, wie auch in den meisten Fällen neben Teilen nicht einsehbarer Kronenflächen der Kronenrand frei von Keramik. Gerade hier besteht jedoch eine besondere Gefahr: gerade der freie Kronenrand liegt im Mund innerhalb der Zahnfleischfurche, wo infolge mikrobieller Besiedlung vom übrigen Mundmilieu stark abweichende und besonders aggressive biochemische Bedingungen herrschen können. Sind diese nur günstig genug, einen Korrosionsstrom auszulösen, so ist dessen Stromdichte im Bereich des schmalen metallischen Kronenrandes besonders hoch: die die Ersatzkronenoberfläche im übrigen schützende Keramikplatte führt also in nicht bedeckten, und damit elektrisch leitenden Zonen zu einem dort verstärkt fließenden Korrosionsstrom und kann damit einen besonders lebhaften korrosiven Substanzverlust auslösen.

Allein die bisherigen vollkeramischen Strukturen sind frei von der Problematik einer Schwermetallionen freisetzen Korrosion. Nachteilig ist aber, daß sie aufgrund ihrer Bruchgefährdung im wesentlichen auf Einzelkronen beschränkt bleiben müssen, auch wenn darüber hinausgehende, kleine Kronen- und Brückenverbände bekannt geworden sind. Die Lösung auch umfangreicher, keramisch abgedeckter Brückenkonstruktionen ist der metallkeramischen Verbundmethode vorbehalten, da allein sie über das ausreichend feste Metallskelett verfügt. Zudem erleichtert und rationalisiert die Vorgabe der anatomischen Form durch das Metallgerüst die räumliche Gestaltung der keramischen Verblendung in hohem Maße.

Abgesehen von der Belastungsproblematik wäre die Herstellung von umfangreichen, vollkeramischen Konstruktionen in einer Schicht- und Sintertechnik zum einen manuell sehr diffizil, zeitaufwendig und mühsam, zum anderen durch Schrumpfungprozesse beim keramischen Brand ausgedehnten Routineobjekten kaum beherrschbar.

Die Beständigkeit der bislang nur als dünne Oberflächenüberzüge angewandten Hartstoffe wäre eigentlich von genau der aus biologischen Gründen zu fordernden Qualität für ein Zahnersatzmaterial; einer Fertigung von zahnärztlichen Therapiemitteln, die über geometrisch einfache Strukturen hinausgehen, steht allerdings der enorme hochtemperatur- und sintertechnologische Verarbeitungsaufwand dieser Materialien im Wege; dies insbesondere dann, wenn es um Strukturen von hohem Individualitätsgrad geht, wie es in der Zahntechnik der Regelfall ist.

## Technische Aufgabe

Die erfinderische Aufgabe besteht darin, eine neue technische Lehre zur Herstellung eines zahnmedizinisch-zahntechnischen Therapiemittels anzugeben, welche die vollständige, oder im Metallverbund partielle Herstellung eines Zahnersatzkörpers aus sonderkeramischen Materialien, insbesondere vom Hartstofftyp, ohne aufwendige Sintertechnologie erlaubt.

## Lösung der technischen Aufgabe

Die technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man die Raumform des Therapiemittels, sei es eine Krone, Brücke, ein Prothesengerüst, Wurzelstift, Implantat, eine Schraube zunächst so, wie gewohnt, aus Metall herstellt. Hierzu kommen insbesondere edelmetallfreie Dentallegierungen auf Nickel- und insbesondere Cobaltbasis in Frage.

In einem zweiten Schritt wird der definitiv ausgestaltete Metallkörper einer chemischen Hochtemperaturbehandlung unterworfen, welche ihn zumindest partiell in eine keramische Masse umwandelt. Hierbei bringt man den Metallkörper mit mindestens einem Metalloid wie Silizium, Kohlenstoff, oder Bor, zur Reaktion.

Ausgehend von der Oberfläche des Metallkörpers in die Tiefe fortschreitend erfolgt dabei seine chemische Umsetzung zu einem Silizid, Carbid, Borid oder auch einer polynären Verbindung, in welche verschiedene Metalloide zugleich eintreten. Partien geringer Metallschichtdicke, bis etwa um 1000 µ werden dabei durch beidseitigen Angriff vollständig umgesetzt; im Bereich dicker Wandstärken bleibt ein Metallkern erhalten, welcher der Konstruktion gute mechanische Stabilität verleiht.

Die entstehenden Verbindungen gehören der Klasse der sonderkeramischen Hartstoffe an. Sie sind hochgradig abriebfest, korrosionsfest, teils noch von messing-, bronze-, kupfer- oder goldfarbigem Aussehen, ohne dabei selbst ein Metall zu sein und können, wo nötig, mit zahnfarbigen Keramikintermassen überbrannt werden. Hierzu wirkt bei Hartstoffen auf Boridbasis ihre oberflächliche Umsetzung in ein Silizid günstig. Die sonst oft störende, glasartige Sprödigkeit der Stoffgruppe der sonderkeramischen Hartstoffe wird beim erfindungsgemäßen Vorgehen durch über die Wandstärkenverhältnisse steuerbare Metallkerne kompensiert, so daß auch weitspannige Konstruktionen ohne Bruchgefahr tragfähig sind.

#### Erzielbare Vorteile

Erfindungsgemäß hergestellte Therapiemittel vereinen die günstigen mechanischen Eigenschaften des metallkeramischen Verbundzahnersatzes mit den Vorteilen der Vollkeramik, die in erster Linie in einer im Mundmilieu nahezu vollständigen chemischen Inertheit besteht.

Die Raumform der jeweiligen Struktur kann in einfacher, herkömmlicher Weise aus Metall gestaltet werden. Die sonst bei der Verarbeitung von Hartstoffen unumgängliche Anwendung aufwendiger Sinter- und Heißpreßverfahren ist entbehrlich. Gegossene, tiefgezogene, heiß- oder kaltgepreßte, gezogene, wie gewalzte und geschmiedete Teile finden gleichermaßen Anwendung. Dabei ist eine neuerliche Überarbeitung der Raumform nach einer Umsetzung in den keramischen Hartstoff nicht mehr notwendig. Die Gestaltung erfolgt also bis auf eine abschließende Politur vollständig in einem gut zu bearbeitenden Metall, nicht am keramischen Körper, was Sonderwerkzeuge erfordern würde.

Weiterhin ist es möglich, auf den erfindungsgemäß hergestellten Sonderkeramik- bzw. Verbundkeramikkörper eine zahnfarbige Verblendung mit herkömmlichem dentalkeramischem Sintermaterial aufzubrennen. Bei den dekorativ-ästhetischen Hartstoffüberzügen des Standes der Technik ist dieses nicht möglich; sie werden durch Einwirkung von Ofentemperatur und -atmosphäre zerstört.

Ein günstiges Nebenergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Umwandlung vom Metall zum Hartstoff unter einer Aufweitung des Kristallgitters erfolgt, was summarisch zu einer Expansion des Werkstücks führt. Diese kann das verfahrensbedingte Schwindmaß gegossener Werkstücke aus edelmetallfreien Dentallegierungen ihren Modellen gegenüber deutlich verringern.

#### Kennzeichen

Zahnersatzkörper, insbesondere Ersatzkrone, Brücke oder Prothesenbasis, Wurzel- oder Aufbaustift, wie -schraube, dadurch gekennzeichnet, daß er bevorzugt vollständig, jedoch auch partiell als Verbundkörper, nämlich bis in eine Materialtiefe von zumindest etwa 100 Mikrometern aus einem keramischen Material besteht, welches nicht gesintert, nicht gegossen, wie auch nicht auf die Oberfläche aufgetragen ist, sondern in der Weise erzeugt wird, daß man die jeweilige Raumform des Zahnersatzkörpers zunächst aus Metall fertigt und den Formkörper als metallenes Werkstück durch eine chemische Umsetzung mit mindestens einem Metalloid partiell oder total in das keramische Material umwandelt.

#### Abgrenzung gegen den Stand der Technik

Verfahren der Oberflächentechnik mit Hartstoffen sind zwar auch für Zahnersatz bekannt. Erfindungsgemäß ausdrücklich jedoch nicht gemeint sind die typischerweise nur wenige Mikrometer dicken, oberflächlichen Hartstoff-Keramikschichten des eingangs beschriebenen Standes der Technik. Es handelt sich hierbei in der Regel um zudem auf- oder eingetragene Beschichtungen, deren Masseanteil an der Gesamtmasse des beschichteten Zahnersatzkörpers gegen Null geht, allenfalls wenige Prozent beträgt, während erfindungsgemäß gemeinte Hartstoffanteile bis zu 100 Prozent des Zahnersatzkörpers ausmachen können. Auch eine Verblendbarkeit mit zahnfarbiger Dentalkeramik ist für derartig dekorativ überzogene Zahnersatzteile nicht gegeben. Ausreichend hochtemperaturfest wären im Stand der Technik des Zahnersatzes nur solche Hartstoffüberzüge, die dann jedoch nur temporär und ebenfalls nur als mikrometerdicke Schicht aufgebracht, zur Isolierung in der zahntechnischen Aufgußtechnik dienen.

Dickere und dauerhafte Hartstoffüberzüge, insbesondere bei Herstellung im Zementationsverfahren, sind aus der Stahl- und Eisenindustrie bekannt. So dienen dort Nitridierungs-, Boridierungs-, wie auch Aufkohlungs- und Silizierungsmethoden zur Erzeugung hochverschleißfester Überzüge auf Lagerschalen u. ä. aus Eisenwerkstoffen. Angaben hierzu finden sich zahlreich in der einschlägigen Fachliteratur. Dennoch ist an eine Anwendung des zugrunde liegenden chemischen Arbeitsverfahrens zur Herstellung eines vollkeramischen, wie auch verbundkeramischen Zahnersatzkörpers nicht gedacht worden; obwohl sich gerade bei solchem Vorgehen die Gestaltung der definitiven Raumform in einem gut zu bearbeitenden Metall durchführen läßt und erst anschließend die vollständige, oder subtotale Umsetzung zum wesentlich schwieriger zu bearbeitenden keramischen Werkstoff erfolgt, ohne daß dieser dann noch wesentlich formgebend nachgearbeitet werden müßte. Möglicherweise ist jenes deshalb so, weil von der Herstellung von Eisenartikeln her bekannt ist, daß bei tief- oder durchgreifender Härtung nachteilige Folgen für die mechanische Festigkeit des Werkstückes zu befürchten sein sollten, welcher Effekt beim erfindungsgemäßen Verfahren in störender Weise nicht eintritt.

#### Spezielle Beschreibung

Sonderkeramische Hartstoffe sind durch einige herausragende Eigenschaften gekennzeichnet: große Ab-

riebfestigkeit, Hochtemperaturfestigkeit und Korrosionsfestigkeit, verbunden jedoch mit einer teils extremen Härte und Sprödigkeit.

Jene erstgenannten, an sich auch auf dem Zahnersatzsektor wünschenswerten Eigenschaften lassen sich jedoch bislang im zahntechnischen Labor kaum nutzen, da Härte und Sprödigkeit und die hohe Erweichungstemperatur die praktische Verarbeitung so aufwendig machen, daß abgesehen vom Auftrag dünner Schichten ein Einsatz zur Herstellung von Zahnersatz im Stand der Technik nicht in Frage kommt: zur Formgebung wären Sinter-, wie Heißpreßmethoden mit aufwendigem Werkzeug nötig. Die Erfindung geht davon aus, daß einer der wesentlichen Bestandteile der sonderkeramischen Hartstoffe in vielen Fällen ein Metall ist, welches eine Verbindung mit einem Nicht- oder Halbmetall eingegangen ist, so daß man zunächst die Raumform des zahnärztlichen Therapiemittels aus einem solchen Metall herstellt und nachfolgend mit einem Halbmetall (wie auch Stickstoff und Sauerstoff, die bisweilen den Halbmetallen zugerechnet werden) zu dem gewünschten sonderkeramischen Hartstoff umsetzt.

Dieser erfindungsgemäße Weg erlaubt dann, die Hauptschwierigkeit einer Formgebung am Hartstoff selbst, durch ein spezielles Verfahren der keramischen Technologie, zu vermeiden und statt dessen das Objekt hierzu in herkömmlicher und dem Zahntechniker vertrauten Weise aus Metall zu gestalten. Im zahntechnischen Labor geschieht dies in der Regel durch ein Gießverfahren, bei der industriellen Fertigung von Konfektionsteilen sind alle Formgebungsverfahren der Metallverarbeitung bei der Herstellung der Rohlinge einsetzbar.

Erst nach definitiver Fertigstellung der Raumform aus Metall erfolgt die Umwandlung des Metallkörpers in ein keramisches Produkt dadurch, daß man diesen mit einem Halbmetall, auch in Form einer Verbindung desselben, chemisch umsetzt. Geeignete Halbmetalle sind insbesondere die chemischen Elemente Bor, Kohlenstoff, Silizium, Stickstoff, und Phosphor, ihre zur Umsetzung geeigneten Verbindungen bevorzugt die Halogenide, insbesondere die Fluoride, sowie die Elementwasserstoffe und, soweit existent, ihre flüchtigen Oxide der niederen Wertigkeitsstufen (Suboxide). Tritt in einer erfindungsgemäßen Hartstoffkeramik als Metallpartner das Metall Aluminium oder Metalle der Gruppen IIIa und/oder IVa des Periodensystems der Elemente auf, so soll auch der Sauerstoff erfindungsgemäß als Metalloid gelten. Stickstoff ist ähnlich dem Sauerstoff besonders in seiner naszierenden Form als einatomiges Gas, z. B. erzeugbar durch eine Glimmentladung, erfindungsgemäß anzuwenden.

Zur Umwandlung in ein keramisches Produkt wird der Metallkörper z. B. in einer Atmosphäre der Nicht- oder Halbmetallverbindung nach einem CVD-Verfahren auf Temperaturen zwischen 500 und 1200°C erhitzt, wobei frei werdende, störende Reaktionsprodukte, wie z. B. freie Halogene durch geeignete Substanzen gebunden werden. Die zur Umwandlung notwendige Einwirkungsdauer ist stark vom Metall, bzw. der Legierung des Metallkörpers abhängig. Die Umsetzung mit Stickstoff erfolgt bei Eisenlegierungen besonders schnell und tiefgreifend, so daß die gewöhnlich durch ihre etwas geringere Korrosionsfestigkeit Cobalt- und Nickellegierungen gegenüber benachteiligten, stark eisenhaltigen Dentallegierungen für das erfindungsgemäße Verfahren zum einen eine besondere Eignung haben, zum anderen hierdurch eine Aufwertung erfahren können.

Gegenüber bereits industriell genutzten Verfahren zur Schichtbildung mit Hartstoffen erfordert der erfindungsgemäße Einsatz eine Modifizierung. Diese ist darauf gerichtet, eine Ausbildung diffusionsdichter Oberflächenauflagerungen zu unterdrücken zugunsten einer Tiefendiffusion des Metalloids in den Werkstoff. Erfindungsgemäß wird dieses durch ein Absenken des üblicherweise zur Schichtbildung eingehaltenen Energieniveaus, z. B. der Arbeitstemperatur des Werkstückes, erreicht, um mit demselben Verfahrensaufbau anstelle einer oberflächlichen Schichtbildung eine tiefgreifende Eindiffusion des Metalloids zu erreichen. Dabei treten quantitative Unterschiede der gebildeten Hartstoffphasen auf: Bei äußerlicher Schichtbildung im Sinne der Oberflächentechnik, auf hohem Energieniveau, überwiegen Phasen mit vergleichsweise höherem Metalloidanteil; Tiefendiffusion führt zu einem vergleichsweise höheren Metallanteil in den gebildeten Phasen, wobei mit zunehmender Werkstofftiefe der Metallanteil, mit zunehmender Behandlungsdauer der Metalloidanteil grob orientierend zunimmt.

Alternativ zu einer Reaktion in der Gasphase wird erfindungsgemäß nach einem Zementationsverfahren im Pulvereinsatz gearbeitet. Für Zwecke der Laborpraxis wird dieses Vorgehen bevorzugt. Hierzu wird das Objekt in ein Pulvermedium eingebettet, in welchem bei Reaktionstemperaturen von 500 bis 1200°C bei festkörperchemischen Reaktionen flüchtige Verbindungen der Halbmetalle entstehen, die sich ähnlich dem chemischen Reaktionsablauf bei einem CVD-Verfahren unter Tiefendiffusion mit dem metallischen Werkstoff umsetzen und diesen bei entsprechend prolongierter Reaktionsdauer über mehrere hundert Mikrometer, bis zum Millimeterbereich hin, letztlich in ein keramisches Produkt umwandeln. Ein ähnliches Ergebnis, wie bei der CVD- und Zementationsmethode, wird erfindungsgemäß durch Immersion in ein bevorzugt geschmolzenes Salzbad, mit oder ohne Einwirkung des elektrischen Stroms erreicht. In oxidierend wirkenden Bädern werden Werkstücke aus Aluminium-, oder Titanbasislegierungen anodisch geschaltet. Entsprechende Bad-, oder Elektrolyt-Rezepturen kann der Fachmann unschwer der entsprechenden Literatur entnehmen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Vorgehen mit dem metallischen Werkstoff gebildeten Substanzen gehören den chemischen Klassen der Boride, Carbide, Silizide, Nitride und Phosphide, an. Ist das Metall ein Element der dritten oder vierten Nebengruppe bzw. Aluminium, so kann das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt auch ein Oxid, z. B.  $\alpha$ -Aluminiumoxid sein. Je nach Eindringtiefe des Nicht- oder Halbmetalls können die neu gebildeten Stoffe in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung stark voneinander abweichen; erfindungsgemäß sind dabei zum einen legierungsähnliche, eutektische bis hin zu stöchiometrisch genau definierbaren metall- oder nichtmetallreichen Phasen. Für die meisten der erfindungsgemäßen Metalle und Metalloide ist jeweils eine mehr- bis vielgliedrige Reihe entsprechender binärer Phasen bekannt. Ferner ist ein Eintritt verschiedener Nicht- oder Halbmetalle im Sinne gemischter polynärer Verbindungen, z. B. ein Metall-Borphosphid, Metallcarbonitrid, wie auch das gleichzeitige Auftreten verschiedenen Klassen zugehöriger Verbindungen erfindungsgemäß; Beispiele: Metall-Borid neben Metall-Silizid; gemischtes Metall(A)-Metall(B)-Silizid. Insbesondere dentale Cobaltbasislegierungen lassen sich bevorzugt mit Borverbindungen tiefgreifend zur Reaktion bringen. Zur Umsetzung nach einem CVD-Verfahren wird z. B.

in einer Atmosphäre aus Bortrichlorid mit etwa 1% Wasserstoffzugabe in einem inerten Trägergas, wie Argon, erhitzt. Im zahntechnischen Labor wesentlich einfacher anwendbar ist aber der Einsatz in ein Zementationsmedium aus Borcarbid und etwa 5% Lithiumfluorid in einem dicht schließenden Metallgefäß, zweckmäßig aus einer dem Werkstück gleichen Legierung, für 2 bis 3 Stunden bei etwa 800 bis 1000°C. Die inneren Oberflächen des Reaktionsgefäßes selbst sind zuvor zweckmäßig in einem Leerdurchgang ohne Werkstück mit einem gleichartigen Zementationsmedium umgesetzt worden, um ein Verschleppen des Gefäßmetalls auf das Werkstück zu vermeiden. Das erfindungsgemäß mit Bor behandelte Werkstück zeigt nicht mehr die silberne oder graue Eigenfarbe der Cobaltbasislegierung, sondern hat nunmehr ein matt goldenes Aussehen. Es ist von außergewöhnlicher Härte, so daß es mit einem Korundpoliermittel nur schwer, zügig dagegen mit Diamantpaste auf Hochglanz poliert werden kann. Im mikroskopischen Schliffpräparat sieht man, daß das Metallgefüge (Fig. 1a) von der Oberfläche aus bis in die Tiefe von einigen hundert Mikron, ja nach Legierung auch bis zu etwa 1 mm Tiefe, ersetzt ist durch eine lichtoptisch weitgehend strukturlöse Zone (b), welche bei der Schliff-Präparation zur Mikroskopie abrasiven und vielen ätzenden Medien weitaus besser, als das benachbarte Restmetall widersteht. Dieses ist nur noch in materialstarken Zonen des Werkstücks erhalten, so auch im Kontaktbereich miteinander verbundener benachbarter Ersatzzähne. Durch seine von Korngrenzen gekennzeichnete Struktur ist es im mikroskopischen Bild der keramischen Masse gegenüber abgegrenzbar.

Nach der Erfindung ist es wichtig, den Kontaktbereich zum Nachbarzahn ausreichend dick, etwa mindestens 2 mm stark zu modellieren, so daß hier innerhalb der Keramik eine metallische und damit hochbelastbare Verbindung der Nachbarzähne erhalten bleibt.

Beim Versuch einer zahnfarbigen, dentalkeramischen Verblendung zeigt die Oberfläche des Metallborid-Objektes deutlichen Abbrand durch Ofengase, wie auch Erosion durch den Kontakt mit dem alkalihaltigen Glasfluß bzw. den darin enthaltenen oder daraus freigesetzten Fluorverbindungen.

Werkstücke, die eine zahnfarbige, dentalkeramische Verblendung erhalten sollen, werden daher erfindungsgemäß in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nach Abschluß der primären Metall- oder Metallboridbehandlung, die bevorzugt in einem Boridieren besteht, mit einer Siliziumverbindung umgesetzt. Dabei werden die im Hartstoff enthaltenen Boratome reaktionszeitabhängig gegen Silizium ausgetauscht. Einzelne Legierungen sind nicht direkt silizierbar; sie würden hierbei oberflächlich Schaden durch "Orangenhautbildung" nehmen, da sie unter starker Si-Aufnahme in das Legierungsgefüge vorübergehend zum Anschmelzen gebracht werden können. In solchen Fällen muß obligat zunächst ein Borid gebildet werden, in welchem man den Metalloiddpartner nachfolgend gegen Silizium austauscht. Primär, wie auch sekundär in Silizid umgewandelte Zahnersatzoberflächen lassen sich mit zahnfarbiger Dentalkeramik überziehen, ohne daß die unterliegende Silizidkeramik merklich leiden würde, solange in der Ofenatmosphäre kein Reduktionsmittel (z. B. CO) zugegen ist.

Da die Nichtmetall- oder Halbmetallpartner in den erfindungsgemäßen Hartstoffen in der Hitze leicht gegeneinander austauschbar sind, resultiert durch ein Umsetzungsverfahren in zwei Schritten, wie in der Fig. 2

ein in der Tiefe z. B. aus Metallboriden (b), äußerlich jedoch aus Metallsiliziden (c) bestehendes Werkstück, auf welches abschließend eine dentalkeramische zahnfarbige Verblendung (d) aufbringbar ist.

Ferner ist auch das Zufügen eines weiteren Metalls, wie z. B. Wolfram, oder Molybdän als Metall selbst, oder in form einer Verbindung zum Reaktionsmedium erfindungsgemäß. Der Sinn besteht in einer weiteren Steigerung der Korrosionsfestigkeit der Sonderkeramik, wie auch in einer Verbesserung des Haftvermögens für zahnfarbige, dentalkeramische Massen. Das entsprechende Zementationsmedium würde sich z. B. aus Silizium- oder Siliziumcarbidpulver mit 5% Lithiumfluorid und 5% Molybdän-, bzw. Molybdäncarbidpulver zusammensetzen.

Durch Variation der Halbmetallpartner, wie auch von Art und Menge des abschließend in die Oberfläche verbrachten Schwermetalls lassen sich die Werkstoffeigenschaften der erfindungsgemäßen, sonderkeramischen Therapiemittel in weiten Grenzen verändern.

#### Patentansprüche

1. Zahnersatzkörper, insbesondere Ersatzkrone, Brücke, oder Prothesenbasis **dadurch gekennzeichnet**, daß er bevorzugt vollständig, jedoch auch partiell als Verbundkörper, nämlich bis in eine Materialtiefe von zumindest etwa 100 µ aus einem keramischen Material besteht, welches nicht gesintert, nicht gegossen, wie auch nicht auf die Oberfläche des Zahnersatzkörpers aufgetragen ist, sondern in der Weise erzeugt ist, daß man die jeweilige Raumform des Zahnersatzkörpers zunächst aus Metall fertigt und das metallene Werkstück anschließend durch eine chemische Umsetzung mit mindestens einem Metalloid partiell oder total in das keramische Material umwandelt.

1.1. Keramisches Material nach Anspr. 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine chemisch refraktäre Metall-Metalloidverbindung, insbesondere einen Hartstoff handelt, in welche als Metallpartner die chemischen Elemente der Gruppen IIIa, IVa, Va, VIa, VIII und VIIIa des Periodensystems der Elemente, sowie auch das Aluminium, bevorzugt die chemischen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Cobalt, Nickel, alternativ, sowie auch zu mehreren kombiniert, eintreten.

1.2. Keramisches Material nach Anspr. 1 und 1.1, dadurch gekennzeichnet, daß in der refraktäre Metall-Metalloidverbindung als Metalloid die chemischen Elemente Bor, Kohlenstoff, Silizium, Stickstoff oder Phosphor eintreten, wobei auch solche tri- und polynären Verbindungen bzw. ihre Mischungen erfindungsgemäß sind, in welchen zugleich verschiedene Metalle, wie auch verschiedene Metalloide enthalten sind.

1.3. Metall-Metalloidverbindung nach Anspruch 1.2, dadurch gekennzeichnet, daß in Verbindungen mit den Metallen der dritten und vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, sowie auch in Verbindung mit dem Element Aluminium das chemische Element Sauerstoff stellvertretend für ein Metalloid auftreten kann.

2. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 1.3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zahnersatzkörper

nach Gestaltung seiner Raumform als metallenes Werkstück in der Hitze, bevorzugt bei etwa 800 bis 1100°C, mit einem Metalloid oder einer chemischen Verbindung desselben, bevorzugt einem Halogenid, für etwa eine bis sechs Stunden zur Reaktion gebracht wird, so daß das Metalloid tief in das Werkstück eindringt und sich dabei mit dessen Metallatomen zum erfindungsgemäßen keramischen Material umsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück zur Verbesserung der abschließenden Verblendbarkeit mit zahnfarbigen Dentalkeramikmassen nacheinander mit Verbindungen verschiedener Metalloide, so bevorzugt zunächst mit einer Bor- und nachfolgend mit einer Siliziumverbindung behandelt wird, wobei auch das zusätzliche Eindiffundieren eines der Metalle aus Anspr. 1.1 erfindungsgemäß ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das metallene Werkstück nach einem CVD-Verfahren in einer Atmosphäre aus einer Metalloid-Halogenverbindung, oder einem Metalloidwasserstoff erhitzt, oder den Elementen Stickstoff und Sauerstoff in druckreduzierter Atmosphäre unter Einwirkung einer Glimmentladung aussetzt, wobei freiwerdendes Halogen durch ein zusätzliches Reduktionsmittel, bevorzugt Wasserstoffgas, oder ein Metallpulver gebunden wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bevorzugt nach einem Zementationsverfahren arbeitet, wobei das metallene Werkstück in eine reaktive Pulvermischung, insbesondere aus einem Carbid des erfindungsgemäßen Metalloids unter Zugabe von etwa 1–10 Prozent eines Alkali-, oder Erdalkalimetallhalogenids, wiederum bevorzugt Lithiumfluorid oder Calciumfluorid, eingebettet und für eine bis mehrere Stunden erhitzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das metallene Werkstück alternativ zu den Ansprüchen 4 und 5 in einem geschmolzenen Salzbad, bevorzugt auf Basis eines komplexen Metalloid-Fluorides, mit oder auch ohne Anwendung der Schmelzelektrolyse zur Reaktion bringt.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

50

55

60

65

— Leerseite —



